

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 707 010 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
05.12.2001 Patentblatt 2001/49

(51) Int Cl.7: **C07F 17/00, C08F 10/00**

(21) Anmeldenummer: **95115279.2**

(22) Anmeldetag: **28.09.1995**

(54) **Metalloccenverbindung**

Metalloccenes

Métalloccènes

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT DE ES FR GB NL SE**

(30) Priorität: **10.10.1994 DE 4436113**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**17.04.1996 Patentblatt 1996/16**

(73) Patentinhaber: **Basell Polyolefine GmbH**  
**67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Herrmann, Hans-Friedrich, Dr.**  
**D-64521 Dornheim (DE)**  
• **Aulbach, Michael, Dr.**  
**D-65719 Hofheim (DE)**

• **Küber, Frank, Dr.**  
**D-61440 Oberursel (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 549 900**

• **CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 15, 12.**  
**Oktober 1992 (1992-10-12) Columbus, Ohio, US;**  
**abstract no. 150662, ALBRECHT, KARSTEN ET**  
**AL: "Domino-Heck coupling of aryl halides and**  
**dicyclopentadiene: a simple access to**  
**polycyclic arene-annulated cyclopentadienes as**  
**ligands for meta complexes" XP002110837 &**  
**SYNLETT (1992), (6), 521-3, 1992,**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 0 707 010 B1**

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Metallocenverbindung, welche sich als Katalysatorkomponente zur Olefinpolymerisation eignet. Die Erfindung bezieht sich außerdem auf ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Metallocenverbindung.

[0002] Es sind verbrückte Metallocene bekannt (EP 284 708, EP 344 887). Bei deren Synthese entsteht neben der gewünschten rac-Verbindung gleichermaßen auch die meso-Verbindung, welche bei der Polymerisation von 1-Olefinen nicht zur Herstellung isotaktischer Polymere geeignet ist und welche generell eine deutlich geringere Polymerisationsaktivität zeigt. Zur Herstellung hochwertiger Polyolefin-Werkstoffe ist daher die aufwendige Abtrennung der meso-Form erforderlich.

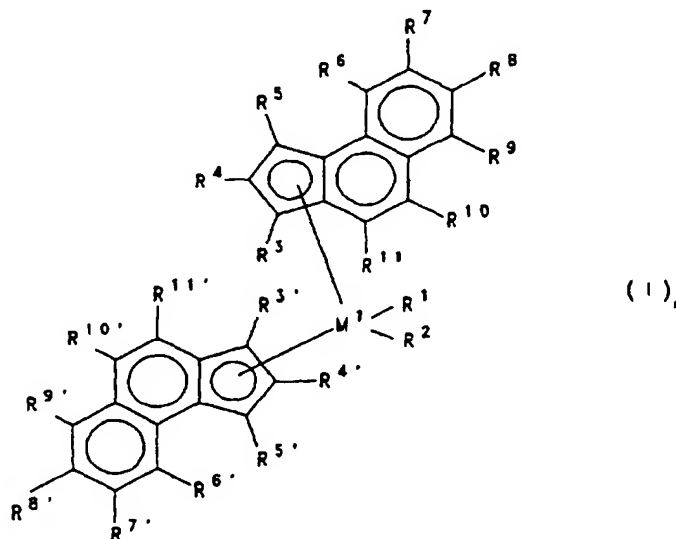
[0003] Weiterhin sind Verfahren bekannt zur Herstellung von Polyethylen und Ethylen-1-Olefin-Copolymeren unter Verwendung von stereorigiden Metallocenen mit verbrückten, substituierten Cyclopentadienylliganden (EP 399348). Dieses Konzept wurde in WO 9324536 bei Verwendung zweifach verbrückter Metallocene zur Herstellung von (Co-) Polymeren fortentwickelt.

[0004] Weiterhin sind unverbrückte Metallocene bekannt zur Herstellung von Polyolefinen (EP 69951, EP 129368, EP 170059, EP 206794, EP 285443 oder EP 294942). Diese unverbrückten Metallocene sind insbesondere Cyclopentadienylzirkonkomplexe, deren Cyclopentadienylreste substituiert oder unsubstituiert sind. Nachteilig bei diesen unverbrückten Metallocenen ist die niedrige Comonomereinbaurrate sowie daß bei der Herstellung von Copolymeren niedriger Dichte hohe Comonomer-Konzentrationen erforderlich sind.

[0005] Es bestand somit die Aufgabe eine Metallocenverbindung zur Verfügung zu stellen, welche die Nachteile des Standes der Technik vermeidet.

[0006] Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird durch eine spezielle unverbrückte Metallocenverbindung.

[0007] Die vorliegende Erfindung bezieht sich somit auf eine Metallocenverbindung der Formel (I)



worin

M<sup>1</sup> ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder Vlb des Periodensystems ist, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe, eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom bedeuten, die Reste R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der halogeniert sein kann, einen -NR<sub>2</sub>, -SR, -OR, -OSiR<sub>3</sub>, -SiR<sub>3</sub> oder PR<sub>2</sub>-Rest bedeuten, worin R ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe

## EP 0 707 010 B1

ist, oder zwei oder mehr der Reste  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden, und  
 5 die Reste  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, der halogeniert sein kann, einen  $-NR_2$ ,  $-SR$ ,  $-OR$ ,  $-OSiR_3$ ,  $-SiR_3$  oder  $PR_2$ -Rest bedeuten, worin R ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe oder eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe ist, oder zwei oder mehr der Reste  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden.

10 **[0008]** Bevorzugt ist  $M^1$  ein Metall der Gruppe IVb wie Titan, Zirkonium oder Hafnium.  $R^1$  und  $R^2$  sind bevorzugt gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{15}$ -Arylalkylgruppe oder ein Halogenatom wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, insbesondere Chlor.

Die Reste  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  sind gleich oder verschieden und bevorzugt ein Wasserstoffatom, ein  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{14}$ -Arylgruppe, eine  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe oder eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe, oder zwei oder mehr der Reste  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  bilden zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem.

15 Die Reste  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  sind bevorzugt gleich oder verschieden und ein Wasserstoffatom, ein  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{14}$ -Arylgruppe, eine  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe oder eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe, oder zwei oder mehr der Reste  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  bilden zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem.

20 **[0009]** Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel 1, worin  $M^1$  ein Metall der Gruppe IVb, insbesondere Zirkonium ist.

**[0010]**  $R^1$  und  $R^2$  sind gleich oder verschieden, insbesondere gleich und sind besonders bevorzugt eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Heptyl oder ein Halogenatom, wie Chlor.

25  $R^3$  und  $R^5$  sind gleich oder verschieden und besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom, Methyl, Ethyl, Propyl, Phenyl, Benzyl, Toly, Vinyl oder Trimethylsilyl, insbesondere ein Wasserstoffatom.

$R^4$  ist besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Heptyl.

$R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^{11}$  sind gleich oder verschieden und besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Heptyl oder eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe wie Phenyl oder Naphthyl.

30  $R^9$  und  $R^{10}$  sind gleich oder verschieden und besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Heptyl, oder  $R^9$  und  $R^{10}$  zusammen mit den sie verbindenden Atomen bilden ein Ringsystem.

$R^3$  und  $R^5$  sind gleich oder verschieden und besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom, Methyl, Ethyl, Propyl, Phenyl, Benzyl, Toly, Vinyl oder Trimethylsilyl, insbesondere ein Wasserstoffatom.

35  $R^4$  ist besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Heptyl.

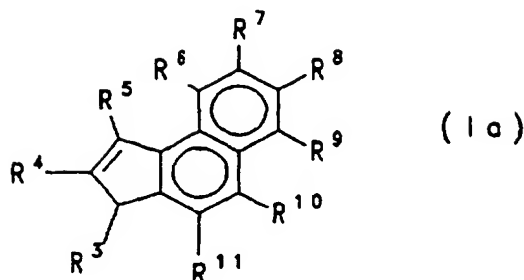
$R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^{11}$  sind gleich oder verschieden und besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Heptyl oder eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe wie Phenyl oder Naphthyl.

40  $R^9$  und  $R^{10}$  sind gleich oder verschieden und besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Heptyl, oder  $R^9$  und  $R^{10}$  zusammen mit den sie verbindenden Atomen bilden ein Ringsystem.

**[0011]** Als Beispiele für erfindungsgemäße Metallocenverbindungen der Formel I seien genannt:

45 Bis-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkonumdichlorid,  
 Bis-(4,5-benzoindenyl)zirkonumdichlorid,  
 Bis-(2-methyl- $\alpha$ -acenaphtylindenyl)zirkonumdichlorid,  
 Bis-(2-ethyl- $\alpha$ -acenaphtylindenyl)zirkonumdichlorid,  
 Bis-( $\alpha$ -acenaphtylindenyl)zirkonumdichlorid,  
 50 (2-methyl-4,5-benzoindenyl)(4,5-benzoindenyl)zirkonumdichlorid,  
 (2-methyl-4,5-benzoindenyl)(2-methyl- $\alpha$ -acenaphtylindenyl)zirkonumdichlorid,  
 Bis-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)titandichlorid,  
 Bis-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)hafniumdichlorid,  
 Bis-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkonumdimethyl,  
 55 Bis-(4,5-benzoindenyl)zirkonumdimethyl.

**[0012]** Die erfindungsgemäßen Metallocenverbindungen können hergestellt werden, indem ein Inden z.B. der Formel Ia



deprotoniert wird (z.B. mit Butyllithium) und mit einem Metallhalogenid wie  $ZrCl_4$  umgesetzt wird.

**[0013]** Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers durch Polymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines Katalysators, welcher mindestens eine Metallocenverbindung und einen Cokatalysator enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I ist. Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

**[0014]** Bevorzugt werden Olefine der Formel  $R^a-CH=CH-R^b$  homo- oder copolymerisiert, worin  $R^a$  und  $R^b$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome, bedeuten, oder  $R^a$  und  $R^b$  zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen, Norbornadien oder Vinylnorbornen. Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren Ethylen homopolymerisiert, oder Ethylen mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 3 bis 20 C-Atomen, wie Propylen, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Butadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Ethylen/Propylen-Copolymere und Ethylen/Propylen/1,4-Hexadien-Copolymere.

**[0015]** Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von -60 bis 250°C, besonders bevorzugt 50 bis 200°C, durchgeführt. Der Druck beträgt bevorzugt 0,5 bis 2000 bar, besonders bevorzugt 5 bis 64 bar.

**[0016]** Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Eine bevorzugte Ausführungsform ist die Gasphasenpolymerisation.

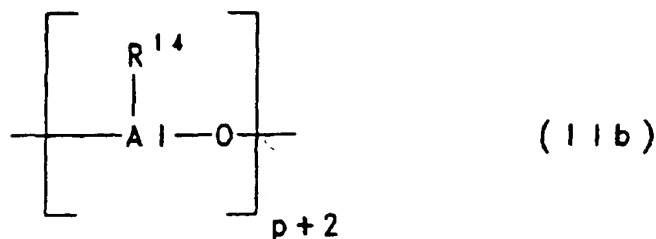
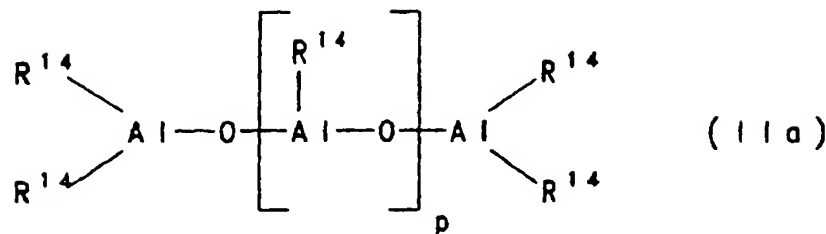
**[0017]** Bevorzugt enthält der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Katalysator eine Metallocenverbindung der Formel I. Es können auch Mischungen zweier oder mehrerer Metallocenverbindungen der Formel I, oder Mischungen von Metallocenverbindungen der Formel I mit verbrückten Metallocenen eingesetzt werden, z.B. zur Herstellung von Polyolefinen mit breiter oder multimodaler Molmassenverteilung.

**[0018]** Prinzipiell ist als Cokatalysator in dem erfindungsgemäßen Verfahren jede Verbindung geeignet, die aufgrund ihrer Lewis-Acidität das neutrale Metallocen in ein Kation überführen und dieses stabilisieren kann ("labile Koordination"). Darüber hinaus soll der Cokatalysator oder das aus ihm gebildete Anion keine weiteren Reaktionen mit dem gebildeten Metallocenkation eingehen (EP 427 697). Als Cokatalysator wird bevorzugt eine Aluminiumverbindung und/oder eine Borverbindung verwendet.

**[0019]** Die Borverbindung hat bevorzugt die Formel  $R^{12}_xNH_{4-x}BR^{13}_4$ ,  $R^{12}_xPH_{4-x}BR^{13}_4$ ,  $R^{12}_3CBR^{13}_4$  oder  $BR^{13}_3$ , worin x eine Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 3, bedeutet, die Reste  $R^{12}$  gleich oder verschieden, bevorzugt gleich sind, und  $C_1-C_{10}$ -Alkyl oder  $C_6-C_{18}$ -Aryl sind, oder zwei Reste  $R^{12}$  zusammen mit dem sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und die Reste  $R^{13}$  gleich oder verschieden, bevorzugt gleich sind, und  $C_6-C_{18}$ -Aryl sind, das durch Alkyl, Haloalkyl oder Fluor substituiert sein kann. Insbesondere steht  $R^{12}$  für Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl und  $R^{13}$  für Phenyl, Pentafluorphenyl, 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl, Mesityl, Xylyl oder Toly (EP 277 003, EP 277 004 und EP 426 638).

**[0020]** Bevorzugt wird als Cokatalysator eine Aluminiumverbindung wie Aluminosilan und/oder ein Aluminiumalkyl eingesetzt.

**[0021]** Besonders bevorzugt wird als Cokatalysator ein Aluminosilan, insbesondere der Formel IIa für den linearen Typ und/oder der Formel IIb für den cyclischen Typ verwendet,



, wobei in den Formeln 11a und 11b die Reste R<sup>14</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe wie eine C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylgruppe oder Benzyl bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeutet.

[0022] Bevorzugt sind die Reste R<sup>14</sup> gleich und bedeuten Wasserstoff, Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

[0023] Sind die Reste R<sup>14</sup> verschieden, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff oder alternativ Methyl und Isobutyl, wobei Wasserstoff oder Isobutyl bevorzugt in einem zahlenmäßigen Anteil von 0,01 bis 40 % (der Reste R<sup>14</sup>) enthalten sind.

[0024] Die Verfahren zur Herstellung der Aluminoxane sind bekannt (DE 4 004 477).

[0025] Die genaue räumliche Struktur der Aluminoxane ist nicht bekannt (J. Am. Chem. Soc. (1993) 115, 4971). Beispielsweise ist denkbar, daß sich Ketten und Ringe zu größeren zweidimensionalen oder dreidimensionalen Strukturen verbinden.

[0026] Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

[0027] Es ist möglich, die erfindungsgemäße Metallocenverbindung vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Cokatalysator, insbesondere einem Aluminoxan vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht. Die Voraktivierung der Metallocenverbindung wird vorzugsweise in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei die Metallocenverbindung in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerter Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

[0028] Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösungsmenge. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von 10<sup>-4</sup> - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungsdauer beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78 bis 100°C, vorzugsweise 0 bis 70°C.

[0029] Dabei wird die Metallocenverbindung bevorzugt in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-8</sup>, vorzugsweise 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-7</sup> mol Übergangsmetall pro dm<sup>3</sup> Lösemittel bzw. pro dm<sup>3</sup> Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan wird bevorzugt in einer Konzentration von 10<sup>-6</sup> bis 10<sup>-1</sup> mol, vorzugsweise 10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-2</sup> mol pro dm<sup>3</sup> Lösemittel bzw. pro dm<sup>3</sup> Reaktorvolumen verwendet. Die anderen genannten Cokatalysatoren werden in etwa äquimolaren Mengen zu der Metallocenverbindung verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

[0030] Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einer Aluminiumverbindung, bevorzugt einem Aluminiumalkyl, wie Trimethylaluminium oder Triethylaluminium, vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen, oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisations-

## EP 0 707 010 B1

system mit der Aluminiumverbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder abgetrennt.

[0031] Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren Wasserstoff zugegeben werden. Hierdurch können niedermolekulare Polyolefine wie Wachse erhalten werden.

5 [0032] Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren die Metallocenverbindung mit dem Cokatalysator außerhalb des Polymerisationsreaktors in einem separaten Schritt unter Verwendung eines geeigneten Lösemittels umgesetzt. Dabei kann eine Trägerung vorgenommen werden.

[0033] Im dem erfindungsgemäßen Verfahren kann mit Hilfe der Metallocenverbindung eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

10 [0034] Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Katalysator kann geträgert sein. Durch die Trägerung läßt sich beispielsweise die Kornmorphologie des hergestellten Polyolefins steuern. Dabei kann die Metallocenverbindung zunächst mit dem Träger und anschließend mit dem Cokatalysator umgesetzt werden. Es kann auch zunächst der Cokatalysator geträgert werden und anschließend mit der Metallocenverbindung umgesetzt werden. Auch ist es möglich das Reaktionsprodukt von Metallocenverbindung und Cokatalysator zu trägern. Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan oder andere anorganische Trägermaterialien wie  
15 beispielsweise Magnesiumchlorid. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form. Die Herstellung des geträgerten Cokatalysators kann beispielsweise wie in EP 567 952 beschrieben durchgeführt werden.

[0035] Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Propan, Butan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, genannt. Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraction benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol.

[0036] Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

25 [0037] Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das in dem erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

[0038] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere sind insbesondere zur Herstellung von Formkörpern wie Folien, Platten oder Großhohlkörpern (z.B. Rohre) geeignet.

30 [0039] Die erfindungsgemäße Metallocenverbindung zeichnet sich dadurch aus, daß der synthetische Aufwand der Einführung einer Verbrückung zwischen den Liganden entfällt. Hierdurch wird die Herstellung der Metallocene verbilligt und Ausbeuteverluste vermieden.

[0040] Außerdem weisen sowohl die rac- wie auch die meso-Form der erfindungsgemäßen Metallocenverbindung eine vergleichbare Polymerisationsaktivität und auch Comonomer-Einbaurate auf, so daß auf die aufwendige Trennung von rac- und meso-Form verzichtet werden kann, insbesondere wenn die Metallocenverbindung zur Copolymerisation eingesetzt wird.  
35

[0041] Die erfindungsgemäße Metallocenverbindung kann vorteilhaft zur Herstellung von Copolymeren, insbesondere ethylenhaltigen Copolymeren, mit niedriger Dichte wie LLDPE eingesetzt werden. Insbesondere eignet sich die erfindungsgemäße Metallocenverbindung zur Herstellung von Copolymeren, insbesondere ethylenhaltigen Copolymeren, mit niedriger Dichte unter Verwendung niedriger Comonomer-Konzentrationen. Dies ist insbesondere dann von Vorteil, wenn aus technischen oder ökonomischen Erwägungen eine niedrige Comonomerkonzentration einzuhalten ist, z.B. wenn in der Gasphasenpolymerisation Comonomere bei Überschreiten der Sättigungskonzentration kondensieren und technische Schwierigkeiten verursachen. Insbesondere vorteilhaft ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Metallocenverbindung bei der Copolymerisation mit höhersiedenden Comonomeren in der Gasphasenpolymerisation.  
40

45 [0042] Die erfindungsgemäße Metallocenverbindung weist eine hohe Comonomer-Einbaurate auf und eignet sich zur Herstellung comonomerreicher Copolymere wie Elastomere.

Beispiele:

50 Folgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

[0043] Herstellung und Handhabung organometallischer Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über einem geeigneten Trockenmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert.

55 [0044] Die Verbindungen wurden mit  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert.

[0045] Die angegebenen Polymerschmelzpunkte  $T_m$  sind einer DSC-Messung für das zweite Aufschmelzen bei einer Aufheizrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  entnommen.

[0046] Toluol lösliches Methylaluminoxan wird als 10 %ige Toluol Lösung von der Fa. WITCO bezogen und enthält

## EP 0 707 010 B1

gemäß Aluminium-Bestimmung 36 mg Al/ml.

**[0047]** Die Bestimmung des Comonomer-Einbaus erfolgt mit  $^{13}\text{C}$ -NMR gemäß der Methode von Randall (Macromolecules 1994, 27, 2120).

**[0048]** Die Bestimmung der Dichte erfolgt nach Gradientenmethode gemäß ISO 1183-1987.

5

### Beispiel 1

Bis-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid:

10 **[0049]** In 500 ml Toluol werden 30 g (166 mmol) 2-Methyl-4,5-benzoinden gelöst und mit 62 ml (166 mmol) einer 2,68 molaren Butyllithium-Lösung in Toluol versetzt. Die Suspension wird noch 1 h bei 60°C nachgerührt und anschließend auf -30°C abgekühlt. 29,7 g (78,9 mmol)  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  werden zugegeben und man läßt die Reaktionsmischung in 12 h auf Raumtemperatur erwärmen. Die gelbfarbene Suspension wird über eine Glasfritte filtriert und mit 200 ml THF gewaschen.

15 Vom Filtrat wird im Vakuum das Lösungsmittel auf die Hälfte seines Volumens reduziert und die Lösung zur Kristallisation bei -30°C gelagert. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat nochmals auf die Hälfte seines Volumens reduziert. Nach erneuter Kristallisation erhält man 9,1 g (22 %) meso-Bis-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid mit weniger als 10 % der racemischen Verbindung.

20 **[0050]** Der Rückstand auf der Glasfritte wird mit 500 ml Methylenchlorid gewaschen und der verbleibende Rückstand im Vakuum getrocknet. Man erhält 7,3 g (18 %) rac-Bis-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid als zitronengelber Feststoff.

### Beispiel 2:

25 **[0051]** 500 ml Dieselöl (Sdp. 100-120°C), 20 ml Hexen und 10 ml 10 Gew.-% Lösung von Methylaluminoxan in Toluol wurden in einem Laborautoklaven unter Stickstoff vorgelegt und auf 70°C unter 700 Upm Rühren temperiert. Parallel hierzu wurden 0,1 mg rac-Bis-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid in 1 ml 10 Gew.-% MAO-Lösung in Toluol gelöst.

30 Die Polymerisation wird durch Zugabe der Metallocen/MAO-Lösung und durch Aufpressen von 4 bar Ethylen gestartet. Nach 15 min wird die Polymerisation mit  $\text{CO}_2$  gestoppt und der Reaktor-Inhalt in 200 ml methanolische HCl abgelassen. Das Gemisch wird 5 h zur Entfernung von Aluminium gerührt, das Polymer anschließend abfiltriert und mit Wasser sowie Aceton gewaschen und zur Bestimmung der Ausbeute 12 h im Vakuum bei 120°C getrocknet. Die Menge Metallocen wurde so gewählt, daß nicht mehr als 5 g Polymer resultierten. Eine 1 g Probe wird zur Entfernung von Rest-Comonomer in Dieselöl (Sdp. 100-120°C) in der Hitze gelöst, anschließend ausgefällt, abfiltriert, mit Aceton gewaschen und nochmals im Vakuum bei 120°C getrocknet. Die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

35

### Beispiel 3

40 **[0052]** Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei 0,1 mg meso-Bis-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid als Metallocen verwendet wurde. Die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

### Beispiele 4 und 5 (Vergleichsbeispiele)

45 **[0053]** Beispiel 2 wurde mit 20 ml (Bsp. 4) bzw. 50 ml (Bsp. 5) Hexen unter Verwendung des Metallocens Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid wiederholt. Die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

### Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

50 **[0054]** Beispiel 2 wurde mit 20 ml Hexen unter Verwendung des Metallocens Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid wiederholt. Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Bsp.	ml Hexen	mg Kat.	Ausbeute [g Polymer]	$T_m$ [°C]	Dichte [g/dm <sup>3</sup> ]	mol % Hexen
2	20	0,1	5,6	102,5	0,905	6,1
3	20	0,1	5,5	102,6	0,905	6
V4	20	0,1	5,2	123,8	0,927	1,6

55

# EP 0 707 010 B1

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Bsp.	ml Hexen	mg Kat.	Ausbeute [g Polymer]	T <sub>m</sub> [°C]	Dichte [g/dm <sup>3</sup> ]	mol % Hexen
V5	50	0,1	2,1	122,9	0,911	1,6
V6	20	0,1	3,8	106,6	0,909	5,5

Beispiel 7:

[0055] Geträgertes Methylaluminoxan wird gemäß Beispiel 13 der EP-A-567 952 (auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird) als 13,2 Gew.-% Suspension in Decan hergestellt. Der Feststoff aus 39 ml der Suspension wird abfiltriert und mit 40 ml Dieselöl sowie 10 mg rac-Bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniodichlorid-Pulver versetzt, 2 h bei Normaltemperatur gerührt und anschließend filtriert.

[0056] Parallel hierzu wird ein 16 dm<sup>3</sup> Reaktor mit 8 dm<sup>3</sup> iso-Butan, 10 mmol Triisobutylaluminium in Dieselöl und 100 ml 1-Hexen gefüllt und bei 70°C Ethylen bis zu einem Druck von 30 bar dosiert.

[0057] Der Katalysator wird in Butan suspendiert eindosiert, die Temperatur auf 70°C geregelt und der Gesamtdruck durch Ethylen-Dosierung konstant gehalten. In Intervallen von 15 min werden jeweils 100 ml Hexen nachdosiert. Nach 1 h wird die Polymerisation mit CO<sub>2</sub>-Gas gestoppt. Nach Entspannen und Öffnen des Reaktors werden 1,35 kg LLDPE vom Schüttgewicht 321 g/dm<sup>3</sup> und einer Dichte von 0,9105 gefunden. Der Reaktor ist frei von Belägen.

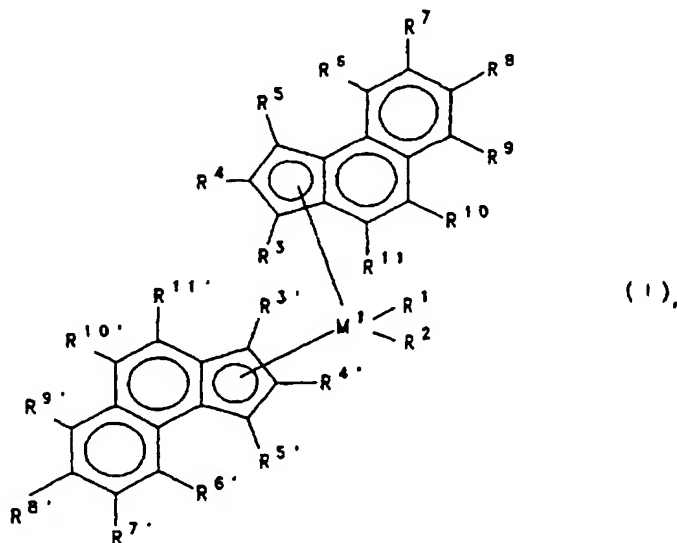
Beispiel 8:

[0058] 5 mg rac-Bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniodichlorid werden in 20 ml 10 % Methylaluminoxan-Lösung in Toluol gelöst und 0,5 h gerührt.

[0059] Parallel hierzu wird ein 16 dm<sup>3</sup> Reaktor mit 8 dm<sup>3</sup> Propylen und mit 10 ml 10 Gew.-% Triisobutylaluminium in Dieselöl gefüllt. Nach zudosieren der Katalysator-Lösung wird 1 h bei 70°C polymerisiert, mit CO<sub>2</sub> gestoppt, der Reaktor entspannt und geöffnet. Es resultieren 822 g PP mit M<sub>n</sub> = 25100 g/mol und M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,2.

## Patentansprüche

1. Metallocenverbindung der Formel (I)



worin

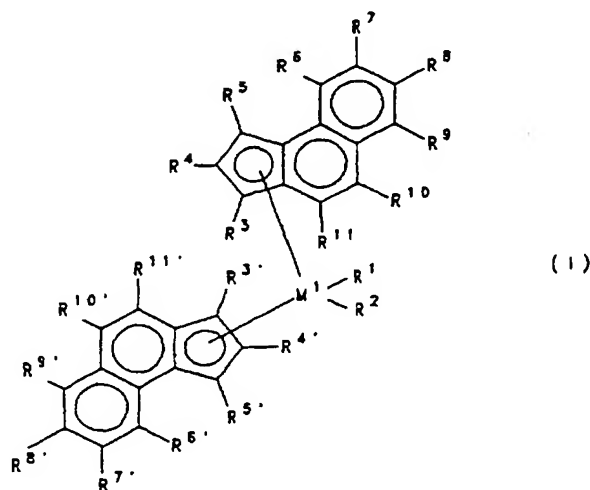


M<sup>1</sup> ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder Vlb des Periodensystems ist,  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-  
 Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-  
 Arylalkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe, eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom bedeuten,  
 die Reste R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein  
 Halogenatom, einen C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der halogeniert sein kann, einen -NR<sub>2</sub>, -SR, -OR, -OSiR<sub>3</sub>,  
 -SiR<sub>3</sub> oder PR<sub>2</sub>-Rest bedeuten, worin R ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-  
 gruppe ist, oder zwei oder mehr der Reste R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> zusammen mit den sie  
 verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden, und  
 die Reste R<sup>3'</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5'</sup>, R<sup>6'</sup>, R<sup>7'</sup>, R<sup>8'</sup>, R<sup>9'</sup>, R<sup>10'</sup> und R<sup>11'</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom,  
 ein Halogenatom, einen C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der halogeniert sein kann, einen -NR<sub>2</sub>, -SR, -OR, -  
 OSiR<sub>3</sub>, -SiR<sub>3</sub> oder PR<sub>2</sub>-Rest bedeuten, worin R ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-  
 Arylgruppe ist, oder zwei oder mehr der Reste R<sup>3'</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5'</sup>, R<sup>6'</sup>, R<sup>7'</sup>, R<sup>8'</sup>, R<sup>9'</sup>, R<sup>10'</sup> und R<sup>11'</sup> zusammen mit den  
 sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden.

2. Katalysator, enthaltend mindestens eine Metallocenverbindung gemäß Anspruch 1 und einen Cokatalysator.
3. Katalysator gemäß Anspruch 2, worin der Cokatalysator ein Aluminoxan ist.
4. Katalysator gemäß Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Katalysator geträgert und/oder vorpolymerisiert ist.
5. Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers durch Polymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines Katalysators gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 4.
6. Verwendung einer Metallocenverbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 zur Olefin-polymerisation.

#### Claims

1. A metallocene compound of the formula (I)



where

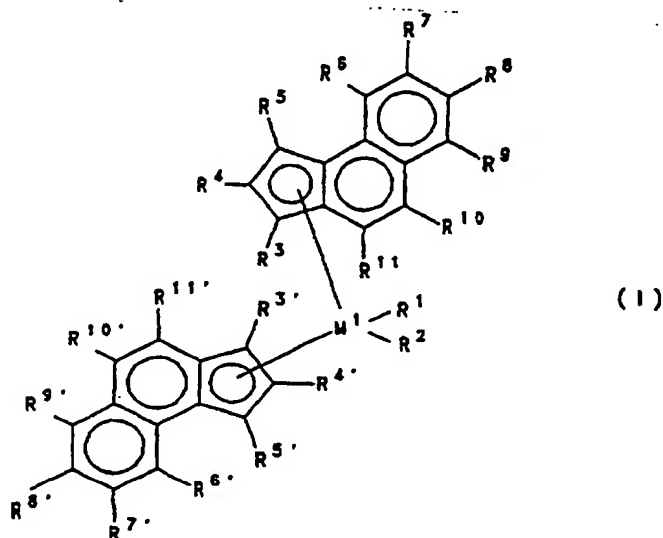
M<sup>1</sup> is a metal of group IVb, Vb or Vlb of the Periodic Table,  
 R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are identical or different and are each a hydrogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkoxy

group, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl group, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryloxy group, a C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-arylalkyl group, a C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-arylalkenyl group, an OH group or a halogen atom,  
the radicals R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> and R<sup>11</sup> are identical or different and are each a hydrogen atom,  
a halogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-hydrocarbon radical which may be halogenated, an -NR<sub>2</sub>, -SR, -OR, -OSiR<sub>3</sub>, -SiR<sub>3</sub>  
or PR<sub>2</sub> radical, where R is a halogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl group or a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl group, or two or more of the  
radicals R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> and R<sup>11</sup> together with the atoms connecting them form a ring system,  
and  
the radicals R<sup>3'</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5'</sup>, R<sup>6'</sup>, R<sup>7'</sup>, R<sup>8'</sup>, R<sup>9'</sup>, R<sup>10'</sup> and R<sup>11'</sup> are identical or different and are each a hydrogen atom,  
a halogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-hydrocarbon radical which may be halogenated, an -NR<sub>2</sub>, -SR, -OR, -OSiR<sub>3</sub>, -SiR<sub>3</sub>  
or PR<sub>2</sub> radical, where R is a halogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl group or a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl group, or two or more of the  
radicals R<sup>3'</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5'</sup>, R<sup>6'</sup>, R<sup>7'</sup>, R<sup>8'</sup>, R<sup>9'</sup>, R<sup>10'</sup> and R<sup>11'</sup> together with the atoms connecting them form a ring system.

2. A catalyst comprising at least one metallocene compound as claimed in claim 1 and a cocatalyst.
3. A catalyst as claimed in claim 2, wherein the cocatalyst is an aluminoxane.
4. A catalyst as claimed in claim 2 or 3, wherein the catalyst is supported and/or prepolymerized.
5. A process for preparing an olefin polymer by polymerization of at least one olefin in the presence of a catalyst as claimed in one or more of claims 2 to 4.
6. Use of a metallocene compound of the formula I as claimed in claim 1 for olefin polymerization.

## Revendications

1. Composé métallocène de formule (I)



dans laquelle

M<sup>1</sup> est un métal du groupe IVb, Vb ou VIb du Tableau Périodique,  
R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe aryloxy en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe arylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, un groupe arylalcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>, un groupe OH ou un

atome d'halogène,  
 les radicaux R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> et R<sup>11</sup> sont identiques ou différents et représentent chacun un  
 atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> pouvant être halogéné, un ra-  
 dical -NR<sub>2</sub>, -SR, -OR, -OSiR<sub>3</sub>, -SiR<sub>3</sub> ou PR<sub>2</sub> où R est un atome d'halogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou un  
 5 groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, ou encore au moins deux des radicaux R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> et R<sup>11</sup>, avec  
 les atomes qui les relient, forment un système cyclique, et  
 les radicaux R<sup>3'</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5'</sup>, R<sup>6'</sup>, R<sup>7'</sup>, R<sup>8'</sup>, R<sup>9'</sup>, R<sup>10'</sup> et R<sup>11'</sup> sont identiques ou différents et représentent chacun un  
 atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> pouvant être halogéné, un  
 radical -NR<sub>2</sub>, -SR, -OR, -OSiR<sub>3</sub>, -SiR<sub>3</sub> ou PR<sub>2</sub> où R est un atome d'halogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou  
 10 un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, ou encore au moins deux des radicaux R<sup>3'</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5'</sup>, R<sup>6'</sup>, R<sup>7'</sup>, R<sup>8'</sup>, R<sup>9'</sup>, R<sup>10'</sup> et R<sup>11'</sup>,  
 avec les atomes qui les relient, forment un système cyclique.

2. Catalyseur contenant au moins un composé métallocène selon la revendication 1 et un co-catalyseur.
- 15 3. Catalyseur selon la revendication 2, dans lequel le co-catalyseur est un aluminoxane.
4. Catalyseur selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le catalyseur est supporté et/ou prépolymérisé.
5. Procédé de préparation d'un polymère d'oléfine par polymérisation d'au moins une oléfine en présence d'un ca-  
 20 talyseur selon l'une ou plusieurs des revendications 2 à 4.
6. Utilisation d'un composé métallocène de formule I selon la revendication 1 pour la polymérisation d'oléfines.

**EP0707010 A2**

**Metallocenes**

**HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**

**Inventor(s):** ;Herrmann, Hans-Friedrich, Dr. ;Aulbach, Michael, Dr. ;Küber, Frank, Dr.

**Application No.** EP95115279 A2 EP, **Filed** 19950928, **A2 Published** 19960417, **A3 Published** 19990929

**Abstract:** Bis:benz:indenyl-metallocene cpds. A metallocene cpd. of formula (I) is alkoxy, 6-10C aryl or aryloxy, 2-10C alkenyl, 7-40C aralkyl, 8-40C aralkenyl, OH or halogen; R<sub>3</sub>-R<sub>11</sub> = H, halogen, opt. halogenated 1-20C hydrocarbyl, -NR<sub>2</sub>, -SR, -OR, -OSiR<sub>3</sub>, -SiR<sub>3</sub> or -PR<sub>2</sub> (with R = halogen, 1-10C alkyl or 6-10C aryl); or two or more of these gps. may form a ring system with the attached atoms; and R<sub>3</sub>'-R<sub>11</sub>' = as for R<sub>3</sub>-R<sub>11</sub>. Also claimed are: (i) olefin polymerisation catalysts contg. cpd(s). (I) and a co-catalyst; and (ii) a process for the prodn. of olefin polymers by (co)polymerisation of olefins in the presence of (I) and a co-catalyst.

**Int'l Class:** C07F01700; C08F01000

**Priority:** DE 4436113 19941010

**Designated States:** AT DE ES FR GB NL SE

**Patents Cited:**

EP0549900 (A) [0]

EP0284708 [1]

EP0344887 [1]

EP0399348 [1]

WO9324536 [1]

EP0069951 [1]

EP0129368 [1]

EP0170059 [1]

EP0206794 [1]

EP0285443 [1]

EP0294942 [1]

EP0427697 [1]

EP0277003 [1]

EP0277004 [1]

EP0426638 [1]

DE4004477 [1]

EP0567952 (X) [1]

**Non-Patent Citations:**

- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 15, 12. Oktober 1992 (1992- 10-12) Columbus, Ohio, US; abstract no. 150662, ALBRECHT, KARSTEN ET AL:

"Domino-Heck coupling of aryl halides and dicyclopentadiene: a simple access to polycyclic arene-annulated cyclopentadienes as ligands for meta complexes"  
XP002110837 & SYNLETT (1992), (6), 521-3 ,1992,

- J. AM. CHEM. SOC. Bd. 115, 1993,, Seite 4971

**Patents Citing this One:** No US, EP, or WO patents/search reports have cited this patent.